

NEW PHENOLIC NOVOLAK CONDENSATE

JP-B 3122834

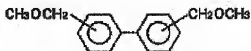
Patent number: JP8143648
Publication date: 1996-06-04
Inventor: OKAZAKI KATSUHIKO; KASHIMA MIKITO; NODA YUMITATSU;
 JIBIKI HIROSHI; HONMA TAKASHI
Applicant: MEIWA KASEI KK; UBE IND LTD
Classification:
 - **international:** C08G61/10; C08G59/06; C08G59/20; C08G59/40; C09D165/02;
 C09J165/02
 - **europcent:**
Application number: JP19950239473 19950919
Priority number(s):

Report a data error here

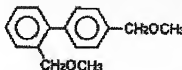
Abstract of JP8143648

PURPOSE: To obtain a condensate capable of producing an epoxy-resin cured material excellent in hygroscopicity, heat resistance and flexibility and a phenolic-resin cured material excellent in abrasion resistance, heat resistance and adhesivity by reacting a specific biphenyl compound with a phenolic compound.

CONSTITUTION: This condensate is obtained by reacting (A) one of the isomers of bis (methoxymethyl)biphenyl of formula I or a mixture of the isomers (preferably, a mixture containing >=10% of 2,4'-isomer of formula II and >=40% of 4,4'-isomer of formula III) and (B) a phenolic compound such as phenol, cresol, xyleneol, naphthol or biphenol. Further, the component A is obtained by dehalogenation-coupling reaction of a methoxymethylbenzene halide.



I



II



III

 Data supplied from the esp@cenet database - Patent Abstracts of Japan

(51) Int.Cl.

C08G 61/02
59/20

識別記号

FI

C08G 61/02
59/20

請求項の数11 (全 17 頁)

(21) 出願番号 特願平7-239473

(22) 出願日 平成7年9月19日 (1995.9.19)

(65) 公開番号 特開平8-143648

(43) 公開日 平成8年6月4日 (1996.6.4)

審査請求日 平成10年4月21日 (1998.4.21)

(31) 優先権主張番号 特願平6-251328

(32) 優先日 平成6年9月20日 (1994.9.20)

(33) 優先権主張国 日本 (JP)

(73) 特許権者 591018707

明和化成株式会社

山口県宇部市大字小串1988番地の20

(73) 特許権者 000006206

宇部興産株式会社

山口県宇部市西本町1丁目12番32号

(72) 発明者

岡崎 勝彦

山口県宇部市大字小串1988番地の20 明

和化成株式会社内

(72) 発明者

加島 幹人

山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇

部興産株式会社 宇部研究所内

(74) 代理人

100092820

弁理士 伊丹 勝

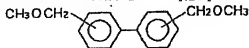
審査官 森川 聡

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 新規フェノールノボラック縮合体

1

(57) 【特許請求の範囲】

【請求項1】 一般式 (1) で表わされるビス (メトキシ
メチル) ビフェニルの各異性体またはそれらの混合物と

(1)

2

フェノール化合物とを反応させて得られるフェノールノ
ボラック縮合体。

【化1】

【請求項2】 請求項1のフェノールノボラック縮合体か
らなるエポキシ樹脂用硬化剤。【請求項3】 請求項1のフェノールノボラック縮合体と
エポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物。【請求項4】 請求項1のフェノールノボラック縮合体と
エポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物からなる硬化
物。

【請求項5】 請求項1のフェノールノボラック縮合体と

エポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂。

【請求項6】 請求項1のフェノールノボラック縮合体と
エポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、エポキシ
樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物。【請求項7】 請求項1のフェノールノボラック縮合体と
エポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、エポキシ
樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物からなる硬化
物。

3

【請求項8】請求項1のフェノールノボラック縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、請求項1のフェノールノボラック縮合体からなるエポキシ樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物。

【請求項9】請求項1のフェノールノボラック縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、請求項1のフェノールノボラック縮合体からなるエポキシ樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物からなる硬化物。

【請求項10】請求項1のフェノールノボラック縮合体とフェノール樹脂用硬化剤とを含むフェノール樹脂組成物。

【請求項11】請求項1のフェノールノボラック縮合体とフェノール樹脂用硬化剤とを含むフェノール樹脂組成物からなる硬化物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明はビス（メトキシメチル）ビフェニル混合物とフェノール化合物とを反応させた新規なフェノールノボラック縮合体に関する。該縮合体はヘキサメチレンテトラミンのような架橋剤を使用して熱硬化性樹脂として利用される他、エポキシ樹脂の硬化剤、エポキシ化ノボラック樹脂原料としても利用できる。

【0002】

【従来の技術】フェノールノボラック樹脂は、磨耗性が小さいこと、高温時の寸法安定性がよいこと、接着性がよいことなどから、アスベスト繊維等の繊維状充填材などと混ぜてブレーキパッドの材料などに用いられてきたが、耐熱性などにおいて必ずしも満足できるものではなかった。また、フェノールノボラック樹脂にエポキシ化合物を反応させて得られるノボラック型エポキシ樹脂、特にクレゾールノボラック型エポキシ樹脂は安価で生産性が良いことから半導体パッケージに広く用いられているが、ソルダーフロー時に吸湿水分の急激な気化膨張に伴うポップコーン現象と呼ばれるクラックが発生することがあった。そのため、吸湿性が低く耐熱性に優れた材料が求められてきた。これらの吸湿性、耐熱性の向上はエポキシ樹脂の硬化剤として使用されるフェノールノボラック樹脂についても望まれている。

【0003】耐熱性の問題を解決する方法として、特公開47-13782号、特公開47-15111号および特公開48-10960号において、ホルムアルデヒドの一部または全部を1、4-ビス（メトキシメチル）ベンゼンに代えて得られるフェノール縮合体にエポキシ化合物を反応させることが提案されている。また、特公開4-110317号にはビス（ヒドロキシメチル）ベンゼンとフェノールの縮合体が記載されている。しかし、この方法で得られるエポキシ化フェノール樹脂は、耐熱性が十分でなく、また、吸湿性の改善も不十分である。また、吸水性を小さくするために、ホルムアルデヒ

4

ドの代わりにジビニルベンゼンをフェノールと付加反応させた後、エポキシ化合物を反応させる方法が特開平5-78457号に開示されているが、強度及び耐水性の点で十分ではない。ところで、特公開47-13782号、特公開47-15111号および特開平4-110317号には、フェノール縮合体を得るためにビス（メトキシメチル）ビフェニルまたはビス（ヒドロキシメチル）ビフェニルを開示することも記載されているが、本願発明を具体的に開示するものは全く無い。また、特開平5-117350にはフェノールと4,4'-ジ（2-ヒドロキシ-2-プロピル）ビフェニルの2分子：1分子の縮合体についての具体例の記載がある。しかし、この低分子のフェノール性化合物は、結晶性であり、熔融粘度が低いため成形時の流動性が大きすぎて扱い難いという問題点がある。一方、ビス（メトキシメチル）ビフェニルも使用し得る説明はあるが、本願発明を具体的に開示するものはない。

【0004】

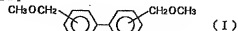
【発明が解決しようとする課題】本発明は新規なフェノールノボラック縮合体およびこれを利用した新たな用途を提供するものである。即ち、この縮合体をエポキシ樹脂の硬化剤として用いてエポキシ樹脂と反応させて得られたエポキシ樹脂硬化物、および、この縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂にエポキシ樹脂用硬化剤を反応させて得られたエポキシ樹脂硬化物は吸湿性、耐熱性および可塑性の点で非常に優れた特性を示す。また、本発明のフェノールノボラック縮合体およびそれをエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂は、好ましい分子量分布を有し、成形時にバリの発生が少ない等の有利な点があるため、生産性の向上が図れる。また、この縮合体をヘキサメチレンテトラミン等のフェノール樹脂用硬化剤を用いて硬化させて得られるフェノール樹脂硬化物は、耐腐蝕性、高温時の寸法安定性、接着性の点で非常に優れた特性を示す。

【0005】

【課題を解決するための手段】本発明は、一般式（I）で表されるビス（メトキシメチル）ビフェニルの各異性体またはそれらの混合物とフェノール化合物とを反応させて得られるフェノールノボラック縮合体に関するものである。

【0006】

【化2】



【0007】このフェノールノボラック縮合体は、エポキシ樹脂用硬化剤として用いることができる。

【0008】また、本発明は、前記のフェノールノボラック縮合体とエポキシ樹脂とを含むエポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関する。

5

【0009】また、本発明は、前記のフェノールノボラック縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂に関する。

【0010】また、本発明は前記のフェノールノボラック縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、エポキシ樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物およびその硬化物に関する。

【0011】このエポキシ樹脂組成物およびその硬化物としては、前記のフェノールノボラック縮合体をエポキシ化したエポキシ化ノボラック樹脂と、前記のフェノールノボラック縮合体からなるエポキシ樹脂用硬化剤とを含むエポキシ樹脂組成物およびその硬化物が好ましい。

【0012】さらに、本発明は、前記のフェノールノボラック縮合体とフェノール樹脂用硬化剤とを含むフェノール樹脂組成物およびその硬化物に関する。

【0013】

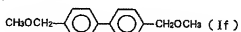
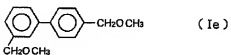
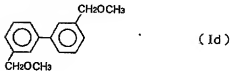
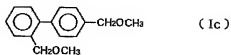
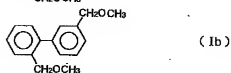
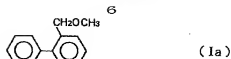
【発明の実施の形態】以下本発明についてさらに詳細に説明する。本発明の、フェノール化合物と一般式(1)で示されるビス(メトキシメチル)ピフェニルの各異性体またはそれらの混合物とを反応させて得られるフェノールノボラック縮合体について説明する。

【0014】本発明に用いるフェノール化合物とは、芳香環に少なくとも1個のフェノール性水酸基を有する化合物である。具体的に例示すると、フェノール、レゾルシノール、ヒドロキノンなど、無置換のフェノール類；クレゾール、エチルフェノール、n-プロピルフェノール、iso-プロピルフェノール、t-ブチルフェノール、オクチルフェノール、ノニルフェノール、フェニルフェノールなど、一置換フェノール類；キシレノール、メチルプロピルフェノール、メチルブチルフェノール、メチルヘキシルフェノール、ジプロピルフェノール、ジブチルフェノール、グアヤコール、グエートールなど、二置換フェノール類；トリメチルフェノールに代表される三置換フェノール類；ナフトール、メチルナフトールなど、ナフトール類；ピフェノール、ビスフェノールA、ビスフェノールFなどのビスフェノール類などが挙げられる。

【0015】一般式(1)で示されるビス(メトキシメチル)ピフェニルの各異性体は具体的には、下記の構造式(1a)～(1f)で示される化合物である。これらの異性体は2種以上を混合して用いることができる。

【0016】

【化3】

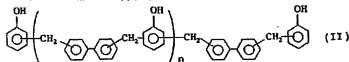


【0017】この中でも好ましいものは、(1c)で示される2,4'-体、式(1f)で示される4,4'-体、および、少なくとも5%以上の2,4'-体と少なくとも40%以上の4,4'-体を含む異性体の混合物である。特に好ましいものは、少なくとも5%以上の2,4'-体と少なくとも40%以上の4,4'-体を含む異性体の混合物である。さらに好ましくは、少なくとも10%以上の2,4'-体と少なくとも40%以上の4,4'-体を含む異性体の混合物である。ここで、2,4'-体はエポキシ硬化物の断断エネルギーを増加させるのに有効であるので、2,4'-体を含有する混合物を原料とするフェノールノボラック縮合体を用いると、機械的性質の優れたエポキシ樹脂硬化物が得られる。

【0018】これらのビス(メトキシメチル)ピフェニルの各異性体またはそれらの混合物は、メトキシメチルハロゲン化ベンゼンを脱ハロゲン化カップリング反応させることによって得ることができる。この反応生成物中の異性体の割合は、一般に、1a:1b:1c:1d:1e:1f=(1):(0.2~0.6):(4~7):(0.01~0.2):(0.5~2.0):(5~15)であるが、原料および反応条件を選ぶことにより、特定の異性体や、特定の異性体の混合物を得ることができる。また、4,4'-ビス(メトキシメチル)ピフェニルはピフェニルをクロメル化した後、ナトリウムメトキシドと反応させて得ることもできる。

【0019】本発明のフェノールノボラック縮合体は、

ビス(メトキシメチル)ピフェニルの各異性体またはそれらの混合物とフェノール化合物とを酸触媒の存在下1〜7時間脱メタノールしながら反応させることにより得られる。その際、フェノール化合物とビス(メトキシメチル)ピフェニル混合物との使用割合は1:0.1〜1の範囲が好ましい。0.1以下の場合には、多量の未反応フェノールを除去する必要があるが経済的でない。また、1以上の場合には、ゲル化が起こり実用の樹脂としては好ましくない。その際、使用する酸触媒としては、p-トルエンスルホン酸、硫酸、ジメチル硫酸、ジエチル硫酸などを挙げることができる。その使用量はフェノールに対して1/10〜1/100倍モルが好まし



【0022】本発明では、通常、一般式(1)におけるnが0〜9の混合物として得られる。nが0である化合物は、熔融粘度が低く使用時に流れ易いので、実用上は、nが1以上の縮合体を50重量%以上(好ましくは60重量%以上)含む縮合体の混合物が好ましい。

【0023】次に、このフェノールノボラック縮合体のエポキシ樹脂の硬化剤としての用途について説明する。このフェノールノボラック縮合体は、フェノール性の水酸基を有しているので、通常、フェノールノボラック樹脂と同様に、エポキシ樹脂の硬化剤として用いることができる。このフェノールノボラック縮合体を硬化剤として用いたエポキシ樹脂の硬化物は、吸湿性、耐熱性、接着性および可撓性に優れる。このときに用いるエポキシ樹脂としては、例えばビスフェノールAやビスフェノールF等のビスフェノール類にエポキシ基を付与したビスフェノールジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；通常、フェノールノボラック樹脂、オルトクレゾールノボラック樹脂および臭素化フェノールノボラック樹脂等のフェノールノボラック系の樹脂にエポキシ基を付与したノボラック型エポキシ樹脂；ジフェニルメタンジアミンテトラグリシジルエーテル、シクロヘキサンジアミンテトラグリシジルエーテル等のグリシジルアミン型エポキシ樹脂；ポリエチレングリコールジグリシジルエーテル、エポキシ化SBR、エポキシ化大豆油等の脂肪族エポキシ樹脂；4,4'-ジヒドロキシビフェニルや3,3',5,5'-テトラメチル-4,4'-ジヒドロキシビフェニル等のジヒドロキシビフェニル類にエポキシ基を付与したジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂；1,6-ジヒドロキシナフタレン

い。少ないと反応速度が遅く、多過ぎると反応が急激に進行して反応をコントロールすることができないなどの問題がある。反応温度は120〜190℃が好ましい。低温だと反応速度が遅く、高いとゲル化が起こるなどの問題がある。

【0020】このようにして得られたフェノールノボラック縮合体は、例えば、一般式(1)で表される構造であり、使用するフェノール化合物の種類によっては、フェノールの環上に置換基を有している。

【0021】

【化4】

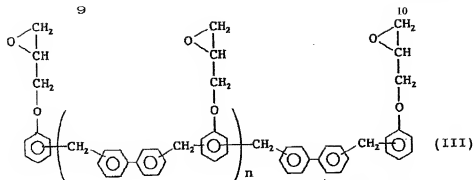
ジグリシジルエーテル等の多環芳香族型エポキシ樹脂等を挙げることができる。この中でも、ノボラック型エポキシ樹脂、ジヒドロキシビフェニルジグリシジルエーテル型エポキシ樹脂および多環芳香族型エポキシ樹脂が好ましく、特にノボラック型エポキシ樹脂が好ましい。

【0024】本願のフェノールノボラック縮合体を硬化剤として用いたエポキシ樹脂硬化物を得るには、本願のフェノールノボラック縮合体の水酸基とエポキシ樹脂のエポキシ基との比が概ね等量となるように、本願のフェノールノボラック縮合体と前記のエポキシ樹脂とを混合してエポキシ樹脂組成物とし、これを100〜250℃程度で加熱する。この際に、エポキシ樹脂組成物中には、硬化を促進するために一般的に用いられる硬化促進剤、例えば、N-メチルイミダゾール、トリエチルアミン、トリフェニルフォスフィン等が添加されているのが好ましい。また、必要に応じて、充填剤、カップリング剤、難燃剤、滑剤、離型剤、可塑剤、着色剤、増粘剤等の各種添加剤を添加してもよい。

【0025】次に、本発明のフェノールノボラック縮合体のエポキシ樹脂の原料としての用途について説明する。本発明のフェノールノボラック縮合体はエポキシ化してエポキシ化ノボラック樹脂とすることができる。このエポキシ化ノボラック樹脂は、例えば、本発明のフェノールノボラック縮合体を、アルカリ存在下でエピクロロヒドリン等のエピハロヒドリンと反応させて得られる、式(11)で表されるグリシジル基を有するノボラック型エポキシ樹脂である。

【0026】

【化5】



【0027】(式中、 n は0～9の整数である。尚、フェノールノブラック縮合体の原料に用いるフェノール化合物の種類によっては、フェノール環上に置換基を有していても良い。)

【0028】本発明のエポキシ化ノブラック樹脂は、各種のエポキシ樹脂用硬化剤を用いて硬化することができる。得られるエポキシ樹脂の硬化物は、前記のエポキシ樹脂と同様に吸湿性、耐熱性、接着性および可撓性に優れる。このときのエポキシ樹脂用硬化剤としては、各種のアミン、多価カルボン酸およびその無水物、フェノールノブラック樹脂(本発明のフェノールノブラック縮合体を含む)、炭素樹脂、メラミン樹脂等を挙げることができる。この中でも、通常のフェノールノブラック樹脂、オルトクレゾールノブラック樹脂および臭素化フェノールノブラック樹脂等のフェノールノブラック樹脂(本発明のフェノールノブラック縮合体を含む)が好ましい。

【0029】上記のエポキシ樹脂とエポキシ樹脂用硬化剤の組み合わせの中でも、最も良い結果は、本発明のエポキシ化ノブラック樹脂と本発明のフェノールノブラック樹脂の組み合わせによって得られる。

【0030】本発明のエポキシ化ノブラック樹脂の硬化物を得るには、前述の硬化方法と同様にしてエポキシ樹脂組成物を得、その後加熱して行うことができる。また、硬化促進剤、その他の添加剤を加えることができる点も同様である。

【0031】次に、本発明のフェノールノブラック縮合体の、フェノール樹脂(硬化物)の原料としての用途について説明する。本発明のフェノールノブラック縮合体を用いてフェノール樹脂の硬化物を得るには、本発明のフェノールノブラック縮合体とヘキサメチレンメラミン、ホルムアルデヒド等のフェノール樹脂用硬化剤を混合してフェノール樹脂組成物とし、これを80～200℃程度、好ましくは150～180℃で加熱して硬化する。

【0032】前記のフェノール樹脂組成物及びフェノール樹脂(硬化物)には、必要に応じて、充填剤、カップリング剤、難燃剤、滑剤、難型剤、可塑剤、着色剤、増粘剤等の各種添加剤を添加しても良い。このようにして得られたフェノール樹脂(硬化物)は磨耗性、高温時の

寸法安定性、接着性に優れている。

【0033】以上説明してきたように、本発明のフェノールノブラック縮合体をエポキシ樹脂の硬化剤に用いて得られる樹脂は接着剤、塗料、封止材、摩擦材および砥石などに使用することができ、耐熱性、密着性、吸水性、機械特性に優れた性質を示す。また、フェノールノブラック縮合体をヘキサメチレンメラミンやアルデヒド類を用いて硬化させた樹脂も接着剤、塗料、封止材、摩擦材および砥石などに使用することができ、耐熱性、密着性、吸水性、機械特性に優れた性質を示す。さらに、本発明において得られるフェノールノブラック樹脂およびエポキシ化ノブラック樹脂にカーボンブラックなどの顔料、アスベスト、シリカ、タルクなどの充填剤、およびガラス繊維、ロックウール、綿布などの補強材などを添加しても優れた性質を示す樹脂が得られる。

【0034】

【実施例】以下に本発明について実施例に基づいて更に詳細に説明する。

実施例1

30 フェノールノブラック縮合体の合成(樹脂A)
攪拌機、冷却器の付いたフラスコにフェノール564g(6mol)、一般式(I)の混合物(1a:1b:1c:1d:1e:1f=1:0.2:6:0.01:0.5:8.5)484g(2mol)を仕込み、硫酸ジエチル15.4g(0.1mol)を滴下した。反応温度を160℃に保ちながら3時間反応した。その間、生成するアルコールを留去した。反応終了後冷却し、水洗を3回行った。油層を分離し、減圧蒸留により未反応フェノールを留去することにより樹脂(A)を700g得た。得られた樹脂(A)の軟化点は74℃、水酸基等量は175g/eqであった。また、GPC(gel permeation chromatography)のデータを図1に示す。 n が1以上の縮合体の重量割合は63.8%であった。また、 n の平均(重量平均)は0.6であった。

【0035】実施例2

フェノールノブラック縮合体の合成(樹脂B)
実施例1において、フェノールを470g(5mol)使用した以外は同様の反応を行い、樹脂(B)を720g得た。この樹脂の軟化点は78℃で水酸基等量は175g/eqであった。また、GPCのデータを図2に示

11

す。nが1以上の重合物の重量割合は71.0%であった。また、nの平均(重量平均)は0.9であった。

【0036】実施例3

エポキシ化ノボラック樹脂の合成(樹脂C)

実施例1で得られた樹脂(A)175g、エピクロロヒドリン555g(6mol)およびメタノール50gを混合溶解させた。反応温度を50℃に保ちながら、固形のNaOH 40g(1mol)を少量づつ添加した。添加終了後2時間反応を続行し、70℃に昇温後さらに2時間反応した。反応終了後副生した食塩を水洗により除去し、未反応エピクロロヒドリンを減圧下で加熱蒸留して除いた。釜残にメチルイソブチルケトン400g加えて均一溶液とし、この混合物に20%、NaOH水溶液20gを添加して70℃に昇温後1時間反応を行った。反応終了後洗浄液が中性になるまで計5回水洗を行った。有機層を分離し、メチルイソブチルケトンを留去することにより、エポキシ樹脂(C)が228g得られた。この樹脂の軟化点は60℃で、エポキシ等量は239g/eqであった。

【0037】実施例4

エポキシ化ノボラック樹脂の合成(樹脂D)

実施例3において、樹脂(B)を175g使用した以外は同様の反応を行い、エポキシ樹脂(D)を225g得た。この樹脂の軟化点は64℃でエポキシ等量は239g/eqであった。

【0038】実施例5

フェノールノボラック重合体の合成(樹脂E)

実施例1と同様にして、フェノール117.5g(1.25mol)、4,4'-ビス(メトキシメチル)ビス

12

エニル121.0g(0.50mol)を用い、硫酸ジエチルの代わりに48%硫酸0.11mlを滴下して、反応温度を150℃に保ちながら3時間反応して、158gの樹脂Eを得た。得られた樹脂(E)の軟化点は82.6℃、水酸基等量は199g/eqであった。また、GPCのデータを図3に示す。nが1以上の重合物の重量割合は64.9%であった。また、nの平均(重量平均)は0.6であった。

【0039】実施例6

10 フェノールノボラック重合体の合成(樹脂F)

実施例5において、2,4'-体50%と4,4'-体50%のビス(メトキシメチル)ビスフェニルの混合物を用いた以外は実施例5と同様に反応して、156gの樹脂Fを得た。得られた樹脂(F)の軟化点は82.0℃、水酸基等量は199g/eqであった。また、GPCのデータを図4に示す。nが1以上の重合物の重量割合は68.5%であった。また、nの平均(重量平均)は0.8であった。

20 【0040】以上の実施例で得られた樹脂(A)、(B)、(E)、(F)をエポキシ樹脂の硬化剤として

用いたときのエポキシ樹脂組成物の配合割合およびその硬化物の特性、樹脂(C)、(D)とエポキシ硬化剤からなるエポキシ樹脂組成物の配合割合およびその硬化物の特性、および樹脂(A)と樹脂(C)とからなるエポキシ樹脂組成物の配合割合およびその硬化物の特性を測定した結果を表1および2に示す。

【0041】

【表1】

表1 吸水性、機械特性およびTg

成分	組成物1 (部)	組成物2 (部)	組成物3 (部)	組成物4 (部)	比較例	組成物5	組成物6	組成物7
樹脂(A)	91.5							73
樹脂(B)		91.5						
樹脂(C)			100					100
樹脂(D)				100				
樹脂(E)						99		
樹脂(F)							99	
721-4/8 ¹ 777樹脂			44	44	52			
エポキシ化 6-777-4/8 ¹ 777樹脂	100	100			100	100	100	
1971-1272777	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.275	0.31	0.24
物性	吸水率 (%)	0.83	0.78	0.71	0.72	1.10	0.81	0.80
	断面エネルギー(kg f/mm ²)	75.16	74.82	78.32	80.57	56.31	74.30	78.51
	曲げ弾性率(kg f/mm ²)	359.23	362.23	358.91	360.22	335.51	365.8	378.2
	曲げ強度(kg f/mm ²)	15.46	16.31	16.42	16.22	14.96	15.20	16.60
Tg	(°C)	137	139	140	138	140	138	139

13

14

表2 接着力特性

樹脂 (A)	(部)	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	比較例	組成物5	組成物6	組成物7
樹脂 (B)	(部)	91.5	91.5						73
樹脂 (C)	(部)			100					100
樹脂 (D)	(部)				100				
樹脂 (E)	(部)						99		
樹脂 (F)	(部)							99	
7E-4/8'5/1樹脂 (部)	(部)			44	44	52			
エポキシ化 6-PPG-4/8'5/1樹脂 (部)	(部)	100	100			100	100	100	
MDZ-475212 (部)	(部)	0.24	0.24	0.24	0.24	0.24	0.275	0.31	0.24
シリカ	(部)	191.74	191.74	144.24	144.24	152.24	199.28	199.31	173.24
接着剤	(g/cm)	組成物1	組成物2	組成物3	組成物4	比較例	組成物5	組成物6	組成物7
		960	813	1015	1020	50	960	950	1110

【0043】表1、2中のフェノールノボラック樹脂は明和化成(株)製 H-1 (軟化点86℃、水酸基等量104g/e q) また、エポキシ化-オクレンゾールノボラック樹脂は日本化薬(株)製 EOCN-1020 (軟化点70℃、エポキシ等量200g/e q)、充填剤としてのシリカは龍森化学(株)製 RD-8を使用し、硬化促進剤としてトリフェニルフォスフィンを使用した。

【0044】表1の物性測定用試験片の作成および試験方法

表1に示す各成分を配合し、150℃に加熱、溶融混合し、真空脱泡後150℃の金型(厚さ4mm)に注型

し、硬化(150℃、3hr硬化後、180℃、5hr

後硬化)した。

【0045】試験方法

吸水率: 試験片寸法 25×70×4mm、24hr、煮沸法

破断エネルギー、曲げ弾性率、曲げ強度: 3点曲げ試験、試験片寸法 4×6×70mm

Tg: TMA (Thermal Mechanical Analysis、熱機械分析) 法による。

【0046】表2に示す物性測定用試験片の作成および試験方法

表2の接着剤配合を行い、150℃で溶融後あらかじめ脱脂した被着体(アルミ箔0.1×20×100mm)の一端10mmに溶融した接着剤を塗布して被着体を重

ね合わせ、接着剤厚さが0.1mmになるように調整し、クランプで固定後硬化(150℃-3hr硬化後、180℃-5hr後硬化)させた。硬化後T型剥離強度(接着強度)を測定した。

【0047】表1、2の結果から、一般式(1)の化合物を使用したフェノールノボラック樹脂配合体およびエポキシ化フェノールノボラック樹脂は、従来品と比較して、吸水性(吸湿性)、機械特性、接着特性など全ての項目

表3 フェノール樹脂組成物の配合例および硬化物の特性

		組成物1	組成物2	比較例
配	樹脂(A) (部)	100		
	樹脂(B) (部)		100	
	フェノールノボラック樹脂 (部)			100
	ヘキサメチレンポリミン (部)	17	17	17
合	ガラス繊維 (部)	70	70	70
	曲げ強度 (kg f/mm ²)	硬化物1	硬化物2	比較例
	250℃×500hr後	20.6	21.3	5.8
	260℃×500hr後	19.6	19.8	4.7
物	270℃×500hr後	19.1	18.7	3.5

【0050】表3中のフェノールノボラック樹脂は明和化成(株)製 H-1 (軟化点86℃)、また、ガラス繊維は、日東紡(株)製チョップストランド5mmを用いた。表3に示す物性測定用試験片の作成は、表3に示す各成分を配合して混合した後、曲げ試験用金型(試験片寸法:10×10×100mm)に混合物を入れ、成形圧力200kg/cm²、160℃で5分間硬化成形して行った。耐熱性試験は、この成形物を250℃、260℃、270℃で500時間加熱し、冷却後に常温で曲げ強さを測定した。

【0051】表3の結果から、本発明のフェノールノボラック樹脂配合体を使用したフェノール樹脂は、従来品と比較して耐熱性、機械的特性で優れた値を示している。

【0052】[参考例] 本発明で用いるビス(メトキシメチル)ピフェニルの合成例を次に説明する。

【0053】[参考例1] メトキシメチルベンゼンの

メトキシメチルベンゼン 146.5g (1.20 mol)、酢酸300ml、*n*-ヘキサン80mlの溶液にヨウ素101.5g(0.40mol)、ヨウ素酸70.3g (0.40mol) 及び酢酸4mlを加え、80℃で5時間攪拌した。反応液に*n*-ヘキサン600mlと水700mlを加えて良く振り混ぜた後*n*-ヘキサン層を分離、洗浄、乾燥した。溶媒を留去した後減圧蒸留してメトキシメチルヨードベンゼンの3種の異性体の混合物 216.5g (0.87mol)を得た。

沸点:93~96℃/4mmHg。

ガスクロマトグラフィー(カラム:アピエゾングリース

で優れた値を示すことが分かる。また、バリの発生も見られなかった。

【0048】次に実施例1で得られた樹脂(A)および実施例2で得られた樹脂(B)を用いたフェノール樹脂組成物の配合例およびこの組成物の硬化物の特性を表3に示す。

【0049】

[表3]

表3 フェノール樹脂組成物の配合例および硬化物の特性

L10% on Uniport 2m)では、ピークが2本(ピーク面積比1:3)であった。しかし、¹³C-NMR測定の結果、*o*-体、*p*-体の他に*m*-体も混入していることが分かった。これ等の結果をもとに¹H-NMRから組成物中の異性体の求め、*o*-体:*m*-体:*p*-体=1:0.25:2.8であることが分かった。

【0054】[参考例2] メトキシメチルヨードベンゼンの脱ヨウ素カップリング

参考例1で得られたメトキシメチルヨードベンゼン(3種の異性体混合物) 174.3g(0.70mol)、ビビリジニッケルジクロリド(Ni(bipy)Cl₂・H₂O) 14.2g(46.7mmol)、亜鉛粉末 50.4g(0.77g原子)、ピリジン9.2g(0.117mol)およびDMI350mlから成る混合物を90℃で5.5時間激しく攪拌した。反応終了後、固形物を吸引濾過で除去、大部分の溶媒を減圧蒸留で除去した。冷却後釜残に5%塩酸水溶液を加えて充分混合して分液した。油層部を更に水で洗浄し、残存する少量の溶媒を減圧留去した。残液をガスクロ分析(SE-30, 5%, 2m, 120~230℃)した結果、ビス(メトキシメチル)ピフェニルの6種の異性体混合物80.3g(0.332mol)が得られた。各異性体の割合は、

2,2'-:2,3'-:2,4'-:3,3'-:3,4'-:4,4'- = 1:0.5:5.5:0.08:0.3:7.5

であった。

【0055】[参考例3] *p*-メトキシメチルクロルベンゼンの脱塩素カップリングによる4,4'-ビス(メトキシメチル)ピフェニルの合成

冷却管、ガス導入管、攪拌装置を備えた100mlの四つ口フラスコにNi(bipy)Cl₂・H₂O 1.43g(5mmol)及びマンガン粉末4.62g(82.4ミリグラム原子)をとり、5 torrの減圧下100℃で1時間加熱した。次に、混合物を室温まで冷却後p-メトキシメチルクロルベンゼン23.49g(150mmol)およびDMAc 52mlの混合液を前記の四つ口フラスコに加え、120℃で激しく攪拌しながら3時間反応させた。室温まで冷却後固形物をろ別し、ろ液を減圧蒸留することによりDMAcを留去した。釜残に3%塩酸水溶液20mlを加え、充分攪拌した後析出物をろ別する。ろ液を3%炭酸ナトリウム水溶液20mlおよび水20mlで逐次洗浄した。油層部を200℃、3 torrで減圧蒸留し、170～174℃の留分17.82g(73.6mmol)をとることにより4, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルを得た。このものは室温では、固体となり、ガスクロによる分析では純度98.7%であり、目的物の収率は96.8%であった。元素分析の結果は

H: C = 7.52 : 79.34

であった。質量分析(EI)は図5の通りであった。赤外吸収スペクトルは図6の通りであった。¹H-NMR (溶媒: CDCl₃)の結果は図7の通りであった。

【0056】[参考例4] メトキシメチルクロルベンゼンの脱塩素カップリング

冷却管、ガス導入管、攪拌装置を備えた3 lの四つ口フラスコにNi(bipy)Cl₂・H₂O 30.4g(0.1mol)及びマンガン粉末90.5g(1.65グラム原子)をとり、窒素ガス気流下100℃で1時間加熱した。次に、p-メトキシメチルクロルベンゼン352.1g(2.25mol)、o-メトキシメチルクロルベンゼン117.4g(0.75mol)およびDMAc 1.5lの混合液を前記の四つ口フラスコに加え、120℃で激しく攪拌しながら3時間反応させた。室温まで冷却後固形物をろ別し、ろ液を減圧蒸留することによりDMAcを留去した。釜残に3%塩酸水溶液400mlを加え、充分攪拌した後析出物をろ別する。ろ液を3%炭酸ナトリウム水溶液250mlおよび水250mlで逐次洗浄し、油層部を200℃、3 torrで減圧蒸留し、154～174℃の留分328.4g(1.36mol)を得た。この液体をガスクロ測定したところ、純度は99.6%であり、目的物の収率は90.0%であった。各異性体の割合は、2,2'-: 2,4'-: 4,4'- = 0.2 : 42.6 : 55.8であった。

【0057】[参考例5] 2, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの合成

参考例4で得られたビス(メトキシメチル)ビフェニル異性体の混合物を0℃に冷却すると、2, 4'-体が析出するので、素早く濾過し、2, 4'-体を75%程度含むろ液を得た。このろ液を、180℃、3.5 torrにて減圧蒸留し、155℃の留分を採取し、2, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルを得た。純度は92%であった。¹H-NMR (溶媒: CDCl₃)の結果は図8の通り、ベンゼン環のHとして8種類存在することが判った。赤外吸収スペクトルは図9の通りであった。

【0058】

【発明の効果】本発明によれば、熱硬化性樹脂、エポキシ樹脂の硬化剤、エポキシ化ノボラック樹脂の原料などに使用することができる新規なフェノールノボラック縮合体を提供することができる。本発明のフェノールノボラック縮合体、エポキシ化フェノールノボラック樹脂を用いた硬化物は従来品と比較して吸水性(吸湿性)、耐熱性、機械特性、接着特性などが優れている。また、本発明のフェノールノボラック縮合体の製造原料となるビス(メトキシメチル)ビフェニルは、単純な分離操作で得られたものをそのまま使用できるので、特に精製する必要もない。さらに、製造時の縮合反応は脱メタノール反応であるので、脱水反応である従来技術に比べ、副生成物を除去する工程において技術的、経済的に有利である。

【図面の簡単な説明】

【図1】実施例1で得られた樹脂(A)のGPCチャートである。

【図2】実施例2で得られた樹脂(B)のGPCチャートである。

【図3】実施例3で得られた樹脂(E)のGPCチャートである。

【図4】実施例4で得られた樹脂(F)のGPCチャートである。

【図5】参考例3で得られた4, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの質量分析スペクトルである。

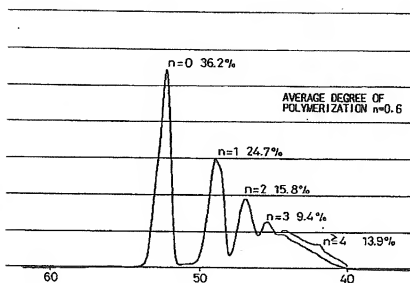
【図6】参考例3で得られた4, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの赤外吸収スペクトルである。

【図7】参考例3で得られた4, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの¹H-NMRスペクトルである。

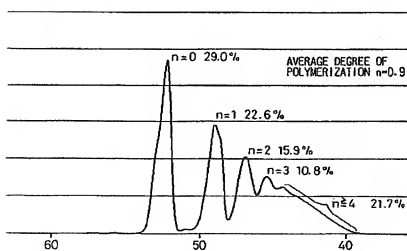
【図8】参考例5で得られた2, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの¹H-NMRスペクトルである。

【図9】参考例5で得られた2, 4'-ビス(メトキシメチル)ビフェニルの赤外吸収スペクトルである。

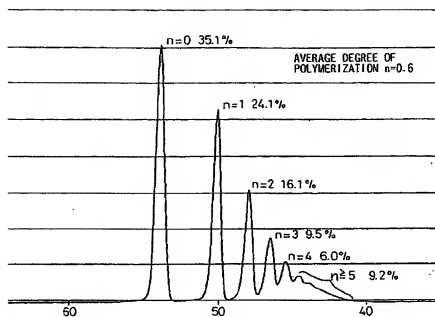
【図1】



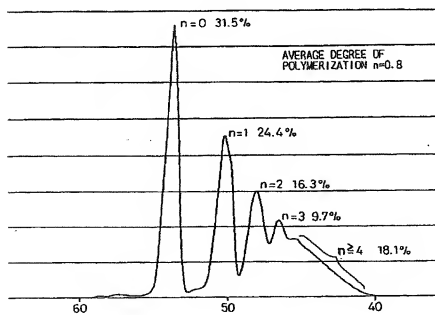
【図2】



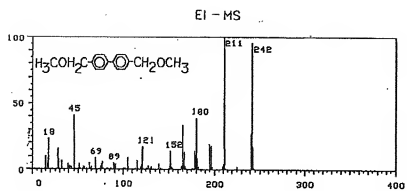
【図 3】



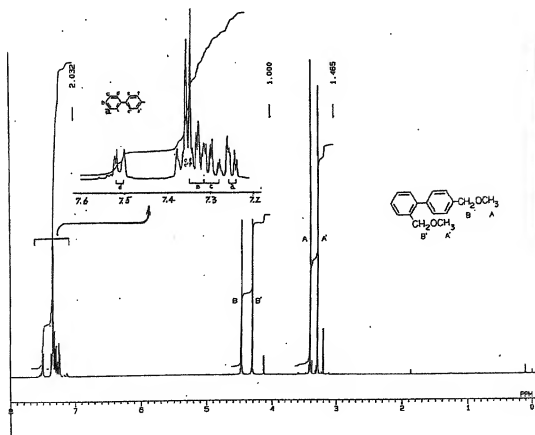
【図 4】



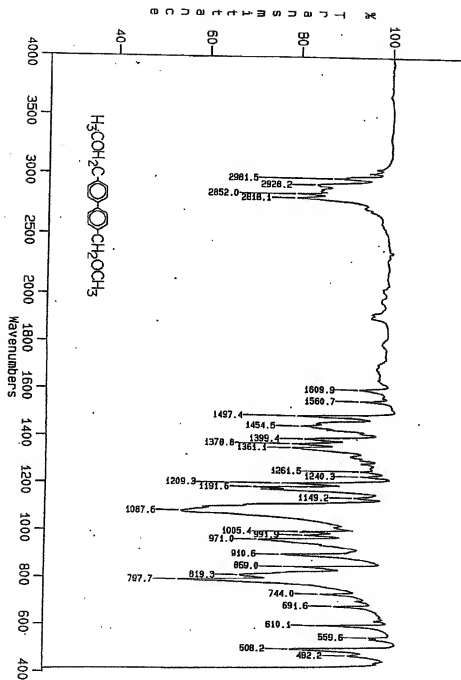
【図5】



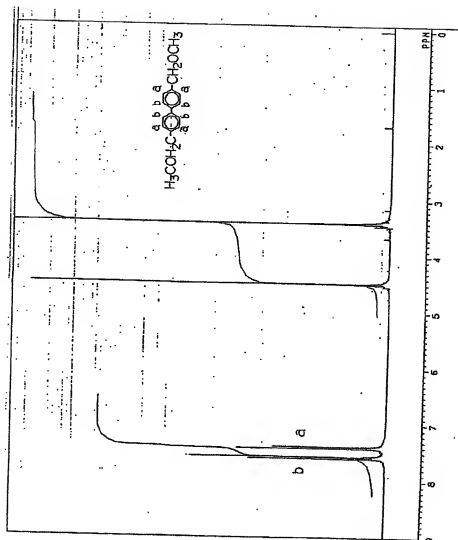
【図8】



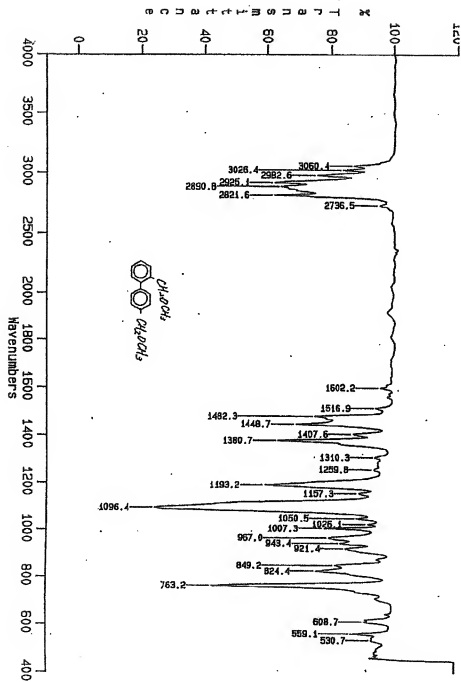
【図6】



【図7】



【図9】



フロントページの続き

(72)発明者 野田 結実樹
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇
部興産株式会社 宇部研究所内

(72)発明者 埴鬼 広志
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇
部興産株式会社 宇部研究所内

(72)発明者 本間 貴志
山口県宇部市大字小串1978番地の5 宇
部興産株式会社 宇部研究所内

(56)参考文献 特開 平6-271654 (J P, A)

(58)調査した分野(Int. Cl. ⁷, D B 名)

C08G 61/00 - 61/12

CA (STN)

REGISTRY (STN)